

Scratch-resistant, acid-resistant top-coat material

Patent Number: DE4432260

Publication date: 1995-06-22

Inventor(s): BEDERKE KLAUS DIPL CHEM DR (DE); HERRMANN FRIEDRICH DIPL CHEM (DE); KERBER HERMANN (DE); KUTZNER THOMAS (DE); SCHILD DIRK DIPL CHEM ING (DE)

Applicant(s):: HERBERTS GMBH (DE)

Requested Patent: ☐ DE4432260

Application Number: DE19944432260 19940910

Priority Number (s): DE19944432260 19940910

IPC Classification: C09D133/04 ; C09D167/00 ; C09D183/10 ; B05D7/16 ; C08G63/60 ; C08G63/20 ; C08G63/66 ; C08G63/40 ; C08G63/695 ; C08G77/445

EC Classification: C08G18/40A12, C08G18/42H8, C08G18/42R, C08G18/46N, C08G18/61, C09D133/06B4, C09D167/00, C09D183/10

Equivalents:

Abstract

Coating materials (I) contain binder (II), normal paint additives and solvent. Binder (II) is based on: (A) 20-60 wt.% OH gp.-contg. (meth)acrylate copolymer(s); (B) 0-60 wt.% OH-functional polyester(s) obtd. by reacting (b1) 10-30 mole% glycidyl ester(s) of alpha, alpha-dialkyl-substd. aliphatic monocarboxylic acids, (b2) 30-50 mole% below 16C (cyclo)aliphatic polycarboxylic acid(s) or anhydride(s), (B3) 5-20 mole% 2,2-dialkyl-alkanediol(s), (b4) 5-20 mole% polyol(s) with at least one sec. OH gp., (b5) 5-15 mole% hydroxy-carboxylic acid(s) with at least one OH gp. and at least one COOH gp.; (C) 5-50 wt.% OH-functional siloxane-polyester(s) obtd. by reacting (c1) 15-30 mole% ester (b1) as above, (c2) 35-50 mole% polyacid (b2) as above, (c3) 8-20 mole% diol (b3) as above, (c4) 10-20 mole% polyol (b4) as above, (c5) 5-15 mole% hydroxy-acid (b5) as above and (c6) 1-5 mole% alpha,omega-hydroxy-, -carboxy- and/or -epoxy-functional polysiloxane(s), with the terminal functional gps. linked to Si via an alkylene gp.; and (D) crosslinker(s), i.e. opt. blocked di- and/or poly-isocyanate(s) and/or amino resin(s). Also claimed is a multi-coat painting process (pref. for cars) comprising: (a) applying a base-coat to an opt. precoated substrate and then overcoating with a transparent topcoat (I), either after drying or wet-in-wet; or (b) applying a pigmented topcoat (I) to an opt. precoated substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 44 32 260 C 1

21 Aktenzeichen: P 44 32 260.7-43
22 Anmeldetag: 10. 9. 94
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 22. 6. 95

51 Int. Cl. 6:
C 09 D 133/04
C 09 D 167/00
C 09 D 183/10
B 05 D 7/16
// (C 09 D 133/04,
167:00, 183:10, 175:04,
161:20) C 08 G 63/60,
63/20, 63/66, 63/40,
— 637695, 77/445

DE 44 32 260 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Leifert, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40593
Düsseldorf

72 Erfinder:
Bederke, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 45549 Sprockhövel,
DE; Herrmann, Friedrich, Dipl.-Chem., 42117
Wuppertal, DE; Kerber, Hermann, 42369 Wuppertal,
DE; Kutzner, Thomas, 45549 Sprockhövel, DE;
Schild, Dirk, Dipl.-Chem.-Ing., 42289 Wuppertal, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 40 17 075 A1
EP 02 17 364 A2
Römpf Chemie-Lexikon, 9. Aufl. (1989), S. 592;

54 Überzugsmittel für kratzfeste und säurebeständige Deckschichten und deren Verwendung bei Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen

57 Für Mehrschichtüberzüge verwendbare Überzugsmittel,
enthaltend Bindemittel auf der Basis von
A) 20 bis 60 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acryl-
Copolymerisaten,
B) 0 bis 60 Gew.-% hydroxylfunktionellen Polyestern, erhält-
lich aus
b1) Glycidylestern alpha,alpha-dialkylsubstituierter aliphati-
scher Monocarbonsäuren,
b2) Polycarbonsäuren mit weniger als 16 C-Atomen oder
deren Anhydriden,
b3) 2,2-Dialkyl-alkandiolen,
b4) Polyolen mit mindestens einer sekundären OH-Gruppe,
b5) Hydroxycarbonsäuren mit mindestens einer Hydroxyl-
gruppe und Carboxylgruppe,
C) 5 bis 50 Gew.-% hydroxylfunktionellen Siloxan-Polyestern
erhältlich aus
c1) Glycidylestern alpha,alpha-dialkylsubstituierter aliphati-
scher Monocarbonsäuren,
c2) Polycarbonsäuren mit weniger als 16 C-Atomen oder
deren Anhydriden,
c3) 2,2-Dialkyl-alkandiolen,
c4) Polyolen mit mindestens einer sekundären OH-Gruppe,
c5) Hydroxycarbonsäuren mit mindestens einer Hydroxyl-
gruppe und Carboxylgruppe,
c6) alpha,omega-hydroxy-, carboxy- und/oder epoxyfunktio-
nellen Polysiloxanen, wobei die funktionellen Gruppen end-
ständig über eine Alkylengruppe an Silizium gebunden sind,
und
D) Di-, Polyisocyanat- und/oder Aminoplastharzvernetzern.

DE 44 32 260 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Überzugsmittel, die insbesondere für transparente aber auch pigmentierte Einbrenn-Mehrschichtüberzüge, beispielsweise bei der Autoserienlackierung geeignet sind, die sich durch eine hohe Beständigkeit gegen den "sauren Regen" eine hohe Widerstandsfähigkeit (Kratzfestigkeit), beispielsweise gegen Reinigungsbürsten in Autowaschanlagen, und einen hohen Verarbeitungsfestkörper auszeichnen.

Die EP-A-02 17 364 beschreibt Lacke und Formmassen mit antiadhäsiven Eigenschaften, die besonders dort vorteilhaft eingesetzt werden, wo Oberflächen, z. B. Gebäudefassaden vor Verschmutzungen (sogenannte Grafity-Verschmutzungen) geschützt bzw. von solchen Verschmutzungen wieder leicht gereinigt werden können. Derartige Lacke können in der Automobillackierung nicht angewendet werden, weil eine Ausbesserlackierung darauf nicht haftet.

Die DE-A-40 17 075 betrifft Decklacke zur Lackierung von Automobilkarosserien. Zur Verbesserung der Beständigkeit gegen mechanische Belastungen, die in der Autowaschanlage durch die Reinigungsbürsten entstehen und zur Verbesserung der Säurebeständigkeit enthalten diese Überzugsmittel mit funktionellen Gruppen, z. B. Hydroxyl-Gruppen ausgestattete oligomere Polysiloxane, die sich bei der Spritzapplikation von der restlichen Bindemittelmatrix separieren und in der Grenzfläche abscheiden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die anfangs gute Kratzfestigkeit der Filme allmählich verloren geht, was zu einer extrem schlechten Langzeitwirkung führt. Die Oberflächen der erhaltenen Überzüge neigen zur Kraterbildung. Ausbesserungslackierungen haften schlecht darauf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Überzugsmittel für transparente Deckschichten von Mehrschichtüberzügen und pigmentierte Deckschichten, insbesondere für die Automobilserienlackierung, bereitzustellen, die sowohl einen hohen Verarbeitungsfestkörper aufweisen, als auch zu Überzügen mit dauerhafter Kratzfestigkeit und hoher Säurebeständigkeit, insbesondere einer verbesserten Beständigkeit gegen Schwefelsäure, führen.

Es hat sich gezeigt, daß die Forderung nach chemikalienbeständigen, insbesondere schwefelsäurebeständigen und dauerhaft kratzfesten Beschichtungsmitteln durch Überzugsmittel erfüllt werden kann, die einen Gegenstand der Erfindung darstellen und basieren auf hydroxyfunktionellen (Meth)acryl-Copolymerisaten und Vernetzungsmitteln und können lackübliche Additive und Lösemittel enthalten. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Bindemittel enthalten auf der Basis von:

- A) 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger (Meth)acryl-Copolymerisate,
- B) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt über 20 Gew.-%, eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Polyester, erhältlich durch Reaktion von,
 - b1) 10 bis 30 Mol-% eines oder mehrerer Glycidylester alpha,alpha-dialkylsubstituierter gesättigter Monocarbonsäuren,
 - b2) 30 bis 50 Mol-% einer oder mehrerer aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Polycarbonsäuren mit weniger als 16 C-Atomen oder deren Anhydriden,
 - b3) 5 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer 2,2-Dialkyl-alkandiole,
 - b4) 5 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer Polyole mit mindestens einer sekundären OH-Gruppe im Molekül,
 - b5) 5 bis 15 Mol-% einer oder mehrerer Hydroxycarbonsäuren mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Carboxylgruppe im Molekül,

wobei sich die Summe der Mol-% b1) bis b5) auf 100 Mol-% ergänzt,

- C) 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Siloxan-Polyester erhältlich durch Reaktion von
 - c1) 15 bis 30 Mol-% eines oder mehrerer Glycidylester alpha,alpha-dialkylsubstituierter aliphatischer Monocarbonsäuren,
 - c2) 35 bis 50 Mol-% einer oder mehrerer aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Polycarbonsäuren mit weniger als 16 C-Atomen oder deren Anhydriden,
 - c3) 8 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer 2,2-Dialkyl-alkandiole,
 - c4) 10 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer Polyole mit mindestens einer sekundären OH-Gruppe im Molekül,
 - c5) 5 bis 15 Mol-% einer oder mehrerer Hydroxycarbonsäuren mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Carboxylgruppe im Molekül,
 - c6) 1 bis 5 Mol-% eines oder mehrerer alpha,omega-hydroxy-, carboxy- und/oder epoxyfunktioneller Polysiloxane, wobei die Hydroxy-, Carboxy- und/oder Epoxygruppen endständig über eine Alkylengruppe direkt an Silizium gebunden sind,

wobei sich die Summe der Mol-% c1) bis c6) auf 100 Mol-% ergänzt, und wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten A) bis C) sich jeweils zu 100 Gew.-% ergänzt, und

- D) eines oder mehrerer Vernetzer vom Typ Di- und/oder Polyisocyanat, die blockiert sein können, und/oder Aminoplastharz.

Die Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthaltenen (Meth)acryl-Copolymerisate (Komponente A) kann beispielsweise durch Polymerisation nach üblichen Verfahren, z. B. der Substanz-, Lö-

sungs- oder Perlpolymerisation durchgeführt werden. Die verschiedenen Polymerisationsverfahren sind gut bekannt und werden beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band 14/1, S. 24–255 (1961).

Das Lösungspolymerisationsverfahren wird für die Herstellung der im erfindungsgemäßen Überzugsmittel eingesetzten (Meth)acryl-Copolymerisate bevorzugt. Bei diesem Verfahren wird das Lösemittel in das Reaktionsgefäß vorgelegt, auf Siedetemperatur geheizt und das Monomeren/Initiatorgemisch kontinuierlich in einer bestimmten Zeit zudosiert. Die Lösungspolymerisation kann aber auch so durchgeführt werden, daß die Zugabe der Monomeren zeitlich versetzt, d. h. alternierend oder nacheinander erfolgt.

Die Polymerisation wird beispielsweise bei Temperaturen zwischen 60°C und 160°C, vorzugsweise bei 80°C bis 140°C durchgeführt.

Die Polymerisationsreaktion kann mit bekannten Polymerisationsinitiatoren gestartet werden. Geeignete Initiatoren sind übliche Per- und Azo-Verbindungen, die in einer Reaktion erster Ordnung thermisch in Radikale zerfallen. Initiatorart und -menge werden so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

Beispiele für bevorzugt eingesetzte Initiatoren für die Polymerisation sind: Dialkylperoxide, wie Di-tert-Butylperoxid, Di-cumylperoxid; Diacylperoxide, wie Di-benzoylperoxid, Di-lauroylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert-Butyl-perbenzoat, tert-Butyl-perpivalat, tert-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, tert-Butyl-per-2-ethylhexanoat; Peroxydicarbonate, wie Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dicyclohexyl-peroxydicarbonat; Perketale, wie 1,1-Bis-(tert-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(tert-butylperoxy)cyclohexan; Ketonperoxide, wie Cyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid; Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril), 1,1'-Azo-bis-cyclohexanarbonitril, Azo-bis-isobutyronitril.

Die Polymerisationsinitiatoren, insbesondere die Perester, werden bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-% auf die Monomeren-Einwaage, eingesetzt.

Als organische Lösemittel, die zweckmäßigerweise bei der Lösungspolymerisation sowie später auch in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel eingesetzt werden, eignen sich beispielsweise Glykolether, wie Ethylenglykoldimethylether; Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldi-glykolacetat, Methoxypropylacetat, Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen) und aliphatische Kohlenwasserstoffe können ebenfalls insbesondere im Verschnitt mit den oben genannten Lösemit-teln eingesetzt werden.

Zur Regelung des Molekulargewichts können insbesondere bei der bevorzugten Lösungspolymerisation übliche Kettenüberträger mitverwendet werden. Beispiele sind funktionalisierte oder nicht-funktionalisierte Mercaptane, wie Mercaptoethanol, n-Octylmercaptan, Thioglykolsäureester, Chlor-Kohlenwasserstoffe, Cumol, dimeres alpha-Methylstyrol.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Lösungskonzentration) werden so eingerichtet, daß die (Meth)acryl-Copolymerisate für das erfindungsgemäß hergestellte Überzugsmittel bevorzugt ein Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) (bestimmt durch Gelpermeationschromato-graphie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) zwischen 2000 bis 20 000 aufweisen.

Die hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acryl-Copolymerisate des erfindungsgemäß hergestellten Überzugsmittels liegen bevorzugt in einem Glasübergangstemperatur-Bereich von -20°C bis +80°C, berechnet aus den in der Literatur angegebenen Glasübergangstemperaturen der Homopolymerisate der einzelnen Monomeren (FOX-Gleichung, siehe z. B. Polymere Werkstoffe, Batzer, 1985, Seite 307).

Als Monomerkomponente für die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acryl-Copolymerisate (Komponente A) werden bevorzugt Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt. Unter (meth)acryl wird hier acryl und/oder methacryl verstanden. Beispiele hierfür sind:

Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, tert-Butylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Trimethylcyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat; Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie beta-Hydroxyethylacrylat, beta-Hydroxyethylmethacrylat, beta-Hydroxypropylacrylat, beta-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Butandiol-1,4-monomethacrylat, Hexandiol 1,6-monoacrylat, Hexandiol-1,6-monomethacrylat.

Es können aber auch, zumindest teilweise, Polyalkylenoxid-mono-(meth)-acrylate mit 2 bis 10 Alkylenoxid-Einheiten pro Molekül eingesetzt werden.

Ferner können Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl-(meth)-acrylaten mit epsilon-Caprolacton verwendet werden.

Hydroxyfunktionelle Monomere, wie z. B. Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure werden in solchen Mengen einpolymerisiert, daß sich für die Komponente A) bevorzugt eine OH-Zahl von 30 bis 200 mg KOH/g ergibt.

Zur Ausstattung des (Meth)acryl-Copolymerisats mit Carboxylgruppen können ungesättigte Säuren einpolymerisiert werden, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und deren Halbest. Sie werden in solchen Mengen einpolymerisiert, daß für die Komponente A) bevorzugt eine Säurezahl von 1 bis 50 mg KOH/g resultiert.

Zur Herstellung der Copolymeren können auch Comonomere mitverwendet werden, die sich von den (Meth)acryl-Monomeren unterscheiden. Beispielsweise geeignet sind Vinylmonomere, wie Vinylaromaten, z. B. Styrol, Vinyltoluol, p-Methylstyrol und p-tertiär-Butylstyrol; Vinylether, wie Isobutylvinylether; Vinylester, wie

Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, p-tert.-Butylvinylbenzoat und Vinylneodecanoat. Die Comonomeren können in Mengen bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der gesamten Monomeren, eingesetzt werden.

Es können auch anteilig mehrfach ungesättigte Monomere eingesetzt werden, z. B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandiol-di(meth)acrylat. Derartige Monomere werden in geringen Mengen zugegeben, d. h. in solchen Mengen, daß die erhaltenen Produkte nicht gelieren.

Die bevorzugt als Komponente B) zusätzlich eingesetzten hydroxyfunktionellen Polyester stellen Polykondensationsprodukte dar aus den Komponenten b1) bis b5). Derartige Polyester werden in der Regel mit einem Alkohol-Überschuß hergestellt. Die OH-Zahlen liegen bevorzugt bei 30 bis 200, besonders bevorzugt bei 80 bis 180 mg KOH/g, die Säurezahlen beispielsweise bei 1 bis 100, vorzugsweise bei 10 bis 50. Die gewichtsmittleren Molmassen betragen beispielsweise 500 bis 8000, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/Mol.

Die Komponente B) kann auf verschiedene Weise aus den Komponenten b1) bis b5) hergestellt werden. Die Herstellung kann stufenweise oder bevorzugt im Eintopfverfahren erfolgen. Die Umsetzung der Reaktanten kann bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden, z. B. bei Temperaturen von 120 bis 240°C, bis der gewünschte Polykondensationsgrad erreicht ist.

Als Komponente b1) können Glycidylester von alpha,alphadialkylsubstituierten aliphatischen Monocarbonsäuren eingesetzt werden. Derartige Verbindungen sind im Handel erhältlich, z. B. Glycidylester von alpha,alphadialkylsubstituierten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Neodekansäuren, Handelsprodukte Cardura E, wie Cardura-E10, der Firma Shell.

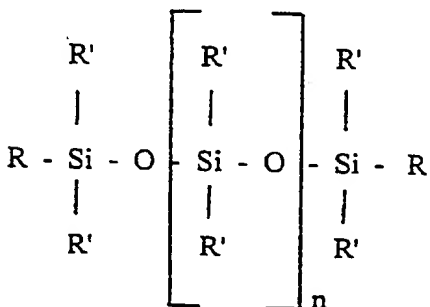
Als Komponente b2) werden aliphatische und/oder cycloaliphatische Polycarbonsäuren oder deren Anhydride, insbesondere Dicarbonsäuren eingesetzt. Beispiele für aliphatische Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure. Besonders bevorzugt werden cycloaliphatische Dicarbonsäuren, beispielsweise 1,2-, 1,2- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid.

Als Komponente b3) dienen 2,2-Dialkyl-alkandiole, insbesondere solche mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen im Molekül. Besonders bevorzugt sind 2,2-Dialkyl-alkandiole-1,3, insbesondere mit mehr als 5 C-Atomen im Molekül; Beispiele hierfür sind 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-hexylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-ethylhexylpropandiol-1,3, 2,2-Di-tert.-Butyl-propandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3. Bevorzugt werden 2-Ethyl-2-hexylpropandiol-1,3 und 2,2-Di-Ethylpropandiol-1,3 eingesetzt.

Als Komponente b4) können Polyole mit mindestens einer sekundären OH-Gruppe im Molekül eingesetzt werden. Diese enthalten bevorzugt mindestens zwei primäre OH-Gruppen. Beispiele hierfür sind Glycerin, Butantriol-1,2,4 und Hexantriol-1,2,6.

Als Komponente b5) werden Hydroxycarbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Hydroxycarbonsäuren mit tertiär gebundener Carboxylgruppe verwendet. Bevorzugte Beispiele hierfür sind 2,2-Dialkyl-omega-hydroxyalkyl-carbonsäuren-1, wobei die Alkylreste beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Spezielle Beispiele sind 2,2-Dimethylolpropionsäure und 3-Hydroxypivalinsäure. Bevorzugte Beispiele für hydroxyfunktionelle Polyester der Komponente B) können hergestellt werden aus 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid und/oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure als Komponente b2), 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,3 als Komponente b3), Glycerin und/oder Hexantriol-1,2,6 als Komponente b4), und Dimethylolpropionsäure als Komponente b5). Eine besonders bevorzugte Polyesterkomponente B) wird hergestellt aus 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid als Komponente b2), 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,3 als Komponente b3), Glycerin als Komponente b4), und Dimethylolpropionsäure als Komponente b5).

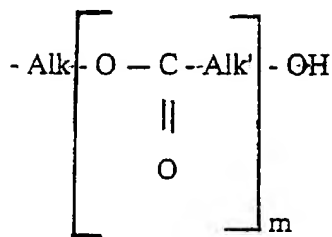
Die als Komponente C) eingesetzten hydroxyfunktionellen Siloxan-Polyester stellen Polykondensationsprodukte der aus den Komponenten c1) bis c5) und einem oder mehreren alpha,omega-hydroxy-, carboxy- und/oder epoxyfunktionellen Polysiloxanen (c6). Die Komponenten c1) bis c5) entsprechen hinsichtlich ihrer qualitativen Zusammensetzung den Komponenten b1) bis b5). Beispiele für die Komponenten c1) bis c5) sind somit die vorstehend für b1) bis b5) angegebenen Beispiele. Die Komponente c6) entspricht bevorzugt der nachstehenden allgemeinen Formel I:



worin die Reste R' gleich oder verschieden sein können und Alkyl-Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und worin die Reste R gleich oder verschieden sein können und

- Alk - OH

- Alk - (O-Alk)^p - OH



- Alk - O - CH₂ - CH - CH₂



oder

- Alk - O - C - Alk' - C - OH



bedeuten, worin Alk und Alk' Alkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind und mehrere in einem Molekül enthaltene Alkylengruppen gleich oder verschieden sein können, n = 8 bis 40; m = 2 bis 30; p = 1 bis 20.

Die OH-Zahlen der Komponente C) liegen bevorzugt bei 30 bis 200, besonders bevorzugt bei 80 bis 180 mg KOH/g, die Säurezahlen z. B. bei 1 bis 100, vorzugsweise bei 10 bis 50. Die gewichtsmittleren Molmassen betragen z. B. 500 bis 8000, bevorzugt 1000 bis 4000 g/Mol.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten als Komponente D) lackübliche Vernetzungsmittel, beispielsweise Aminoplastharze und/oder lackübliche blockierte und/oder nicht-blockierte Di- und Polyisocyanate. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Überzugsmittel Di- und/oder Polyisocyanate als Vernetzer. Es können übliche Aminoplastharze verwendet werden. Beispiele für Aminoplastharze sind alkylierte Kondensate, die durch Umsetzung von Amino- oder Amidotriazinen mit Aldehyden hergestellt werden. Nach bekannten technischen Verfahren werden Amino- oder Amidogruppen tragende Verbindungen wie Melamin, Benzoguanamin, Dicyandiamid, Harnstoff, N,N'-Ethylenharnstoff in Gegenwart von Alkoholen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Butyl-, n-Butyl- und Hexylalkohol mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, kondensiert. Die Reaktivität derartiger Aminharze wird bestimmt durch den Kondensationsgrad, das Verhältnis der Amin- bzw. Amid-Komponente zum Formaldehyd und durch die Art des verwendeten Veretherungsalkohols. Bevorzugt eingesetzt werden Melaminharze, die mit n- oder iso-Butanol verethert sind und deren Veretherungsgrad ≤ 1,0 ist.

Die Aminoplastharze können auch zusammen mit Polyisocyanaten vorliegen. Der Anteil an Aminoplastharzen im Gemisch beträgt dabei vorzugsweise unter 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente D).

Als Polyisocyanate, die im Gemisch mit den Aminoplastharzen, aber bevorzugt auch allein als Vernetzerkomponente D) eingesetzt werden können, sind insbesondere aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische geeignet. Als Diisocyanate werden bevorzugt Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 3,5,5-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Bisisocyanatocyclohexylmethan, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) verwendet.

Als Polyisocyanate sind weiterhin beispielsweise geeignet Biuret-Gruppen enthaltende Polyisocyanate, z. B. Umsetzungsprodukte aus 3 Molen Hexamethylen-diisocyanat mit 1 Mol Wasser mit einem NCO-Gehalt von ca. 22 %, oder Isocyanatgruppen enthaltende Polyisocyanate, die z. B. durch Trimerisierung von 3 Molen Hexamethylen-diisocyanat hergestellt werden mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,5% oder Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate, welche z. B. Reaktionsprodukte darstellen aus 3 Molen aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit 1 Mol Triol, z. B. Trimethylolpropan. Bevorzugt eingesetzt ist aliphatisches Diisocyanat ist das Isophorondiisocyanat.

Die Polyisocyanatvernetzer können partiell oder, falls ein über längere Zeit lagerfähiges, d. h. einkomponenti-

ges Überzugsmittel gewünscht ist, vollständig mit aktiven Wasserstoff enthaltenden, monofunktionellen Verbindungen blockiert sein. Die Wahl des unter Rückbildung der freien Isocyanatgruppen thermisch wieder abspaltbaren Blockierungsmittels richtet sich nach den herrschenden Einbrennbedingungen bei der Aushärtung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels. Bevorzugt werden die Polyisocyanatvernetzer unverkapt eingesetzt.

Als Blockierungsmittel können für Blockierungszwecke übliche, beispielsweise CH-acide, NH- oder OH-funktionelle Verbindungen verwendet werden, die unter Härtingsbedingungen die Vernetzung mit hydroxyfunktionellen Bindemitteln ermöglichen. Beispiele für verwendbare Blockierungsmittel sind Oxime und CH-acide Verbindungen wie Malon- oder Acetessigester. Dabei kann es günstig sein, verschiedene Verkappungsmittel gleichzeitig zur Anwendung zu bringen, was innerhalb eines Polyisocyanatmoleküls oder im Gemisch erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können neben den bereits genannten Lösemitteln zusätzlich lackübliche Hilfsstoffe enthalten, z. B.: Verlaufsmittel, beispielsweise auf der Basis von (Meth)acryl-Homopolymerisaten, Silikonöle, Weichmacher wie Phosphorsäure-, Phthalsäure-, oder Zitronensäureester, Mattierungsmittel, wie pyrogenes Siliziumoxid. Rheologie-Beeinflusser, wie Mikrogele, NAD (= non-aqueous-dispersions), disubstituierte Harnstoffe ("sagging control agents"), hydriertes Ricinusöl, Katalysatoren, z. B. Phosphorsäure, Phosphorsäureester, Dicarbonsäure-Halbester, Zitronensäure; organische Metallsalze, wie Dibutylzinndilaurat, Zink-Naphthenat, ferner tertiäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen wie Triethylamin.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können in wäßriger und nicht-wäßriger Form formuliert werden. Zur Formulierung wäßriger Überzugsmittel ist es zweckmäßig Komponenten A), B) und C) einzusetzen, die einen Säurezahlbereich über etwa 30 aufweisen. Diese Säurefunktionen enthaltenden Komponenten können dann partiell oder gänzlich mit Aminen neutralisiert und anschließend durch Verdünnen mit Wasser in die wäßrige Phase überführt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind besonders geeignet zur Erzeugung einer transparenten Deckschicht (Klarlackschicht) bei der Herstellung ofentrocknender Mehrschichtüberzüge. Die Deckschicht kann beispielsweise nach dem Naß-in-Naß-Verfahren aufgetragen werden, worauf beide Schichten gemeinsam gehärtet werden. Die Erfindung betrifft daher auch das Verfahren zur Herstellung von Mehrschicht-Überzügen bzw. die Verwendung der Überzugsmittel zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen lösemittelhaltigen Überzugsmittel können dabei als transparente Decklacke auf Schichten aus wäßrigen oder lösemittelhaltigen Basislacken z. B. zur Herstellung von härtbaren Mehrschichtüberzügen aufgetragen werden.

Es können auch pigmentierte Überzugsmittel bereitgestellt werden. Hierzu können übliche organische und/oder anorganische Farbpigmente und/oder Füllstoffe, wie Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliciumdioxid, Bariumstiflat, mikronisierter Glimmer, Talkum, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- oder Pyrrolpyrrolpigmente eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel werden nach bekannten Verfahren, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Rollen oder Rakieln, appliziert. Dabei wird auf das gegebenenfalls schon mit weiteren Lackschichten versehene Substrat der Decklacküberzug aufgetragen. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel im Spritzverfahren appliziert werden. Dabei kann der Gehalt an organischen Lösemitteln stark verringert werden. Nach einer Abdunstphase wird das applizierte Überzugsmittel bevorzugt durch Erwärmen vernetzt. Die Einbrenntemperaturen liegen bevorzugt zwischen 80 und 160°C, besonders bevorzugt zwischen 120 bis 150°C. Die Härtingszeiten liegen beispielsweise in der Größenordnung von 20 bis 40 Minuten. Die Vernetzung kann aber auch bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, z. B. bei 20 bis 80°C. Die Schichtdicke des eingebrannten Films beträgt ca. 15–50 µm. Dabei entsteht ein vernetzter, harter, glänzender Lacküberzug. Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Applikation des erfindungsgemäßen Überzugsmittels als Klarlacküberzug auf einen Basislack. Dabei kann naß-in-naß gearbeitet werden, oder der Basislack wird vorher durch Erwärmen getrocknet. Es entsteht eine besonders gute Haftung der beiden Schichten.

Mit erfindungsgemäß als Klarlacke formulierten Überzugsmitteln können beispielsweise Basislacke überlackiert werden, die übliche Decklackpigmente enthalten können, bevorzugt enthalten die Basislacke Effektpigmente, wie z. B. Metallic-Pigmente. Als Bindemittelbasis des Basislacks werden bevorzugt Polyester-, Polyurethan- oder Acrylatharze eingesetzt. Diese Bindemittel können gegebenenfalls über Vernetzer, z. B. Melamin- oder Isocyanatderivate, vernetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich besonders für Decklacke oder Klarlacke, die bevorzugt auf dem Kraftfahrzeugsektor, jedoch auch auf anderen Gebieten, eingesetzt werden.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels in der Mehrschichtlackierung ist besonders für die Automobilserienlackierung geeignet, es kann jedoch auch für andere Zwecke verwendet werden, wie z. B. in der Autoreparaturlackierung, für Haushaltgeräte oder in der Möbelindustrie.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind besonders geeignet zur Herstellung einer transparenten Deckschicht eines ofentrocknenden Mehrschichtüberzugs. Sie eignen sich insbesondere für die Serienlackierung von Kraftfahrzeugkarosserien und deren Teilen.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel hergestellten Decklackschichten, z. B. Klarlackschichten zeichnen sich durch eine überlegene Säurebeständigkeit, insbesondere Schwefelsäurebeständigkeit und eine hervorragende Kratzfestigkeit, die eine überlegene Dauerhaftigkeit aufweist, aus. Sie sind kraterfrei. Nachfolgeschichten, wie sie z. B. bei Ausbesserungslackierungen aufgetragen werden, zeichnen sich durch eine gute Haftung auf den erfindungsgemäß hergestellten Überzugsschichten aus.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Herstellung der (Meth)acryl-Copolymerisate (Komponente A))

Beispiel 1

In einen 2-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, Kontaktthermometer, Kugelkühler und Tropftrichter ausgerüstet ist, werden 308 g eines aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Siedebereich von 164 bis 180°C und 22 g n-Butanol vorgelegt und unter Rühren und eingeschalteter Rückflußkühlung auf 146°C geheizt. 5

Innerhalb von 5 Stunden wird eine Mischung aus 14 g Acrylsäure, 220 g Styrol, 177 g Ethylhexylmethacrylat, 128 g 2-Hydroxyethylmethacrylat, 11 g Di-tert.-Butylperoxid kontinuierlich zudosiert. Anschließend wird der Ansatz 5 Stunden bei 144°C nachpolymerisiert, auf 80°C abgekühlt und mit 97 g Solvesso 100 und 23 g n-Butanol verdünnt. Die Polymerisat-Lösung hat einen Festkörper von 55,4%, eine Säurezahl von 19,5 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 100 mg KOH/g, jeweils bezogen auf den Harzfestkörper und eine Viskosität von 1880 mPa·s/25°C. 10

Beispiel 2

In einen 2-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührwerk, Kontaktthermometer, Kugelkühler und Tropftrichter ausgerüstet ist, werden 200 g eines aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Siedebereich von 164 bis 180°C und 120 g Butylacetat vorgelegt und unter Rühren und eingeschalteter Rückflußkühlung auf 144°C geheizt. 15

Innerhalb von 6 Stunden wird eine Mischung aus 25 g Butandiol-1,4-monoacrylat, 164,8 g Isobutylacrylat, 195 g Ethylhexylmethacrylat, 225,2 g 2-Hydroxypropylmethacrylat, 10 g Di-tert.-Butylperoxid und 30 g tert.-Butylperoxoat kontinuierlich zudosiert. Anschließend wird der Ansatz 6 Stunden bei 144°C nachpolymerisiert, auf 80°C abgekühlt und mit 30 g Butylacetat verdünnt. Die Polymerisat-Lösung hat einen Festkörper von 64,5%, eine Säurezahl von 3,5 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 160 mg KOH/g und eine Viskosität von 365 mPa·s/25°C. 20

Herstellung der Polyester (Komponente B))

Beispiel 3

In einen 2-Liter-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer und Kondensator werden 300,0 g (1,200 Mol) CARDURA® E10 (Handelsprodukt = Glycidester der Versatic-Säure), 69,4 g (0,754 Mol) Glycerin, 98,3 g (0,614 Mol) 2,2'-Ethylbutyl-propandiol-1,3, 412,4 g (2,678 Mol), Hexahydrophthalsäureanhydrid und 143,3 g (1,070 Mol) Dimethylolpropionsäure vorgelegt, aufgeschmolzen und unter Rühren und Überleiten von Inertgas auf 170°C erhitzt. Danach wird mit einer Aufheizrate von 20°C/h auf 210°C geheizt. Nach Erreichen einer Säurezahl von 72 mg KOH/g wird auf 120°C abgekühlt und mit Xylol auf einen Festkörper von 70% verdünnt. Der Polyester hat eine Säurezahl von 70,5 mg KOH/g und eine Viskosität von 1450 mPa·s/25°C. 30

Beispiel 4

In einen 2-Liter-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer und Kondensator werden 300,0 g (1,200 Mol) CARDURA® E10 (Handelsprodukt) 88,5 g (0,962 Mol) Glycerin, 125,3 g (0,783 Mol) 2,2'-Ethylbutyl-propandiol-1,3, 417,9 g (2,713 Mol) Hexahydrophthalsäureanhydrid und 95,6 g (0,713 Mol) Dimethylolpropionsäure vorgelegt, aufgeschmolzen und unter Rühren und Überleiten von Inertgas auf 170°C erhitzt. Danach wird mit einer Aufheizrate von 20°C/h auf 210°C geheizt. Nach Erreichen einer Säurezahl von 42 mg KOH/g wird auf 120°C abgekühlt und mit Xylol auf einen Festkörper von 70% verdünnt. Der Polyester hat eine Säurezahl von 40,5 mg KOH/g und eine Viskosität von 1660 mPa·s/25°C. 40

Herstellung der Siloxan-Polyester (Komponente C))

Beispiel 5

In einen 2-Liter-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer und Kondensator werden 300,0 g (1,200 Mol) CARDURA® E10 (Handelsprodukt), 69,3 g (0,754 Mol) Glycerin, 98,2 g (0,614 Mol) 2,2'-Ethylbutyl-propandiol-1,3, 387,5 g (2,516 Mol) Hexahydrophthalsäureanhydrid, 100,2 g (0,107 Mol) Tegomer® H-Si 2111 (Handelsprodukt) und 71,7 g (0,535 Mol) Dimethylolpropionsäure vorgelegt, aufgeschmolzen und unter Rühren und Überleiten von Inertgas auf 170 °C erhitzt. Danach wird mit einer Aufheizrate von 20°C/h auf 210°C geheizt. Nach Erreichen einer Säurezahl von 21 mg KOH/g wird auf 120°C abgekühlt und mit Xylol auf einen Festkörper von 70% verdünnt. Der Siloxan-Polyester hat eine Säurezahl von 20,0 mg KOH/g und eine Viskosität von 1400 mPa·s/25°C. Tegomer H-Si 2111 = hydroxyfunktionelles Organopolysiloxan. 50

Beispiel 6

In einen 2-Liter Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer und Kondensator werden 300,0 g (1,200 Mol) CARDURA® E10 (Handelsprodukt), 79,7 g (0,866 Mol) Glycerin, 112,9 g (0,706 Mol) 2,2'-Ethylbutyl-propandiol-1,3, 359,1 g (2,332 Mol) Hexahydrophthalsäureanhydrid, 100,2 g (0,107 Mol) Tegomer® H-Si 2111 (Handelsprodukt) und 71,7 g (0,535 Mol) Dimethylolpropionsäure vorgelegt, aufgeschmolzen und unter Rühren und Überleiten von Inertgas auf 170°C erhitzt. Danach wird mit einer Aufheizrate von 20°C/h auf 210°C geheizt. 65

Nach Erreichen einer Säurezahl von 21 mg KOH/g wird auf 120°C abgekühlt und mit Xylol auf einen Festkörper von 70% verdünnt. Der Siloxan-Polyester hat eine Säurezahl von 20,5 mg KOH/g und eine Viskosität von 920 mPa · s/25 C.

5

Beispiel 7

In einen 2-Liter Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer und Kondensator werden 320,0 g (1,280 Mol) CARDURA® E10 (Handelsprodukt), 67,5 g (0,734 Mol) Glycerin, 88,1 g (0,550 Mol) 2,2'-Ethylbutylpropandiol-1,3, 320,1 g (2,078 Mol) Hexahydrophthalsäureanhydrid, 150,3 g (0,127 Mol) Tegomer® E—Si 2130 (Handelsprodukt) und 71,7 g (0,535 Mol) Dimethylolpropionsäure vorgelegt, aufgeschmolzen und unter Rühren und Überleiten von Inertgas auf 170°C erhitzt. Danach wird mit einer Aufheizrate von 20°C/h auf 210°C geheizt. Nach Erreichen einer Säurezahl von 21 mg KOH/g wird auf 120°C abgekühlt und mit Xylol auf einen Festkörper von 70% verdünnt. Der Siloxan-Polyester hat eine Säurezahl von 20,2 mg KOH/g und eine Viskosität von 1230 mPa · s/25°C. Tegomer E—Si 2130 = glycidylfunktionelles Organopolysiloxan.

15

Beispiel 8

In einen 2-Liter Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer und Kondensator werden 350,0 g (1,400 Mol) CARDURA E10 (Handelsprodukt) 110,0 g (0,821 Mol) Hexantriol-1,2,6, 81,3 g (0,616 Mol) 2,2'-Diet-hyl-propandiol-1,3, 360,7 g (2,097 Mol) Cyclohexandicarbonsäure-1,4, 82,9 g (0,081 Mol) Tegomer C—Si 2141 (Handelsprodukt) und 71,7 g (0,535 Mol) Dimethylolpropionsäure vorgelegt, aufgeschmolzen und unter Rühren und Überleiten von Inertgas auf 170°C erhitzt. Danach wird mit einer Aufheizrate von 20°C/h auf 210°C geheizt. Nach Erreichen einer Säurezahl von 21 mg KOH/g wird auf 120°C abgekühlt und mit Xylol auf einen Festkörper von 70% verdünnt. Der Siloxan-Polyester hat eine Säurezahl von 20,5 mg KOH/g und eine Viskosität von 2100 mPa · s/25°C. Tegomer C—Si 2141 = carboxylfunktionelles Organopolysiloxan.

25

Herstellung der Klarlacke

Beispiel 9

356 Teile der (Meth)acryl-Copolymerisatlösung aus Beispiel 2, 285 Teile der Polyesterharzlösung aus Beispiel 4 und 72 Teile der Siloxan-Polyesterharzlösung aus Beispiel 6 werden homogen gemischt und danach unter dem laufenden Rührer 22 Teile eines Gemisches handelsüblicher Lichtschutzmittel (HALS- und Benzotriazol-Derivat im Verhältnis 1 : 1), 5 Teile einer 1%igen xylolischen Dibutylzinndilaurat-Lösung und 260 Teile eines Lösemittelgemisches aus Ethoxypropylacetat, Butyldiglykolacetat und hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen im Verhältnis 10 : 6 : 40 zugegeben.

In 100 Teile dieser Lösung werden 42 Teile einer 82%igen Lösung eines lacküblichen aliphatischen Isocyanurat-Polyisocyanats in Xylol Butylacetat = 1 : 1 homogen eingerührt. Dieser Klarlack wurde wie nachstehend erläutert zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung verwendet.

Mit in der Automobilserienlackierung verwendetem handelsüblichen kathodisch abscheidbarem Elektrotauchlack (KTL) (18 µm) und handelsüblichem Füller (35 µm) vorbeschichtete Karosseriebleche wurden mit handelsüblichem wasserverdünnbarem Metallic-Basislack in einer Trockenfilmschichtdicke von 15 µm lackiert und 6 min. bei 80°C vorgetrocknet. Direkt anschließend wurde der vorstehend beschriebene Klarlack in einer Trockenfilmschichtdicke von 35 µm durch Spritzauftrag naß-in-naß appliziert und nach 5 min. Ablüften bei Raumtemperatur 30 min. bei 130°C (Objekttemperatur) eingebrannt.

45

Beispiel 10

Es wird analog zu Beispiel 9 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß 360 Teile der (Meth)acryl-Copolymerisatlösung aus Beispiel 2, 216 Teile der Polyesterharzlösung aus Beispiel 4, 144 Teile der Siloxan-Polyesterharzlösung aus Beispiel 6 und 253 Teile des Lösemittelgemisches verwendet wurden.

50

Beispiel 11

Es wird analog zu Beispiel 9 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß 359 Teile der (Meth)acryl-Copolymerisatlösung aus Beispiel 2, 287 Teile der Polyesterharzlösung aus Beispiel 3, 72 Teile der Siloxan-Polyesterharzlösung aus Beispiel 6 und 255 Teile des Lösemittelgemisches verwendet wurden.

Zur Prüfung der Klarlacke auf Kratzfestigkeit wurde die Hub-Schub-Methode mit dem Erichsen-Peters-Klotz, Typ Nr. 265 angewendet. Die Abmessungen sind: 75 × 75 × 50 mm, Grundfläche = 3750 mm². Das Gewicht beträgt 2 kg. Unter den Schleifklotz wird mit Klettband ein 2,5 mm dicker Wollfilz, Abmaße 30 × 50 mm, geklebt. Dann wird 1 g einer wasserlöslichen Schleifpaste gleichmäßig auf der Auflagefläche verteilt. Es werden 10 Doppelhübe in 9 s durchgeführt. Der Hub-Schub erfolgt parallel zur 75 mm-Kante des Blockes, der Schleifweg beträgt 90 mm in einer Richtung. Anschließend wird mit kaltem Wasser abgespült, getrocknet und eine Glanzmessung bei einem Winkel von 20 durchgeführt. Als Maß für die Kratzfestigkeit eines Lackes wird der nach der Schleifbeanspruchung noch verbliebene Restglanz in Prozent angegeben.

65

$$\text{Restglanz (\%)} = \frac{\text{Glanz nach der Beanspruchung} \times 100}{\text{Glanz vor der Beanspruchung}}$$

Erfindungsgemäße Klarlacke

Beispiel:	9	10	11
Verarbeitungs- festkörper Gew.-%	59,8	60,5	60,2
Glanz 20°	84	84	85
Schwefelsäure- Test (38 %ige H ₂ SO ₄ , 30 min. 65°C) Quellung (min)	15	28	18
Kratzfestigkeit (%)	85	90	74

Patentansprüche

1. Überzugsmittel auf der Basis hydroxyfunktioneller (Meth)acryl-Copolymerisate, hydroxyfunktioneller Polyesterharze, Vernetzungsmittel, lacküblicher Additive und Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bindemittel enthalten auf der Basis von:

A) 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger (Meth)acryl-Copolymerisate,

B) 0 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylfunktioneller Polyester, erhältlich durch Reaktion von
b1) 10 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Glycidylester alpha,alpha-dialkylsubstituierter aliphatischer Monocarbonsäuren,

b2) 30 bis 50 Mol-% einer oder mehrerer aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Polycarbon-
säuren mit weniger als 16 C-Atomen oder deren Anhydriden,

b3) 5 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer 2,2-Dialkyl-alkandiole,

b4) 5 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer Polyole mit mindestens einer sekundären OH-Gruppe im
Molekül,

b5) 5 bis 15 Mol-% einer oder mehrerer Hydroxycarbonsäuren mit mindestens einer Hydroxyl-
gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe im Molekül,

wobei sich die Summe der Mol-% b1) bis b5) auf 100 Mol-% ergänzt,

C) 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylfunktioneller Siloxan-Polyester erhältlich durch
Reaktion von

c1) 15 bis 30 Mol-% eines oder mehrerer Glycidylester alpha,alpha-dialkylsubstituierter aliphati-
scher Monocarbonsäuren,

c2) 35 bis 50 Mol-% einer oder mehrerer aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Polycarbon-
säuren mit weniger als 16 C-Atomen oder deren Anhydride,

c3) 8 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer 2,2-Dialkyl-alkandiole,

c4) 10 bis 20 Mol-% eines oder mehrerer Polyole mit mindestens einer sekundären OH-Gruppe im
Molekül,

c5) 5 bis 15 Mol-% einer oder mehrerer Hydroxycarbonsäuren mit mindestens einer Hydroxyl-
gruppe und mindestens einer Carboxyl-Gruppe im Molekül,

c6) 1 bis 5 Mol-% eines oder mehrerer alpha,omega-hydroxy-, carboxy- und/oder epoxyfunktio-
neller Polysiloxane, wobei die Hydroxy-, Carboxy- und/oder Epoxygruppen endständig über eine
Alkylengruppe direkt an Silizium gebunden sind,

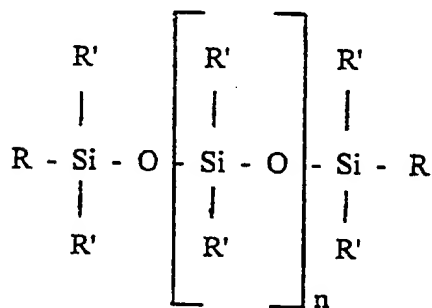
wobei sich die Summe der Mol-% c1) bis c6) auf 100 Mol-% ergänzt, und wobei die Summe der Gew.-% der
Komponenten A) bis C) sich jeweils zu 100 Gew.-% ergänzt, und

D) eines oder mehrerer Vernetzer vom Typ Di- und/oder Polyisocyanat, die blockiert sein können und/oder Aminoplastharz.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polycarbonsäurekomponente b2) und/oder c2) cycloaliphatische Carbonsäuren oder deren Anhydride eingesetzt werden.

3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als 2,2-Dialkyl-alkandiole der Komponente b3) und/oder c3) 2,2-Dialkyl-alkandiole-1,3 mit mehr als 5 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden.

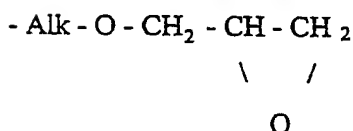
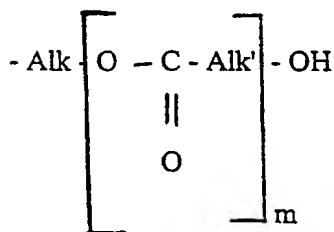
4. Überzugsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c6) Polysiloxane der allgemeinen Formel eingesetzt werden:



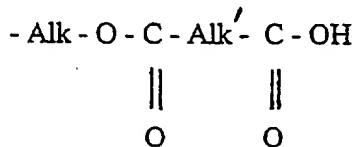
worin die Reste R' gleich oder verschieden sein können und Alkyl-Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und worin die Reste R gleich oder verschieden sein können und

- Alk - OH

- Alk - (O-Alk')_p - OH



oder



bedeuten, worin Alk und Alk' Alkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind und mehrere in einem Molekül enthaltene Alkylengruppen gleich oder verschieden sein können,

n = 8 bis 40; m = 2 bis 30; p = 1 bis 20.

5. Überzugsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kompo-

nente A) ein (Meth)acryl-Copolymerisat eingesetzt wird mit einer Säurezahl von 1 bis 50 mg KOH/g, einer Hydroxylzahl von 30–200 mg KOH/g, einem Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 2000 bis 20000 und einer Glasübergangstemperatur von -20°C bis $+80^{\circ}\text{C}$.

6. Überzugsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) ein oder mehrere Polyester eingesetzt werden, mit einer Säurezahl von 1–100 mg KOH/g, einer Hydroxylzahl von 30–200 mg KOH/g und einem Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 500–8000 g/Mol. 5

7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es pigmentfrei oder mit transparenten Pigmenten als Klarlack formuliert ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen durch Auftrag einer Basislacksschicht auf ein gegebenfalls bereits mit einer oder mehreren Überzugsschichten versehenes Substrat, und Überlackieren der erhaltenen Basislacksschicht nach dem Trocknen oder naß-in-naß mit einer Decklacksschicht aus einem transparenten Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7. 10

9. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen durch Auftrag einer pigmentierten Decklacksschicht auf ein gegebenfalls bereits mit einer oder mehreren Überzugsschichten versehenes Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß die pigmentierte Decklacksschicht aus einem Überzugsmittel aus einem der Ansprüche 1 bis 7 erstellt wird. 15

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien oder deren Teilen durchgeführt wird.

11. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung transparenter Deckschichten von Mehrschichtüberzügen, insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.